

PRODUCTION OF POLYTRIMETHYLENE ETHER GLYCOL AND COPOLYMERS THEREOF

Patent number: JP2003517071T

Publication date: 2003-05-20

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: **C07C41/09; C08G65/34; C07C41/00; C08G65/00;**
(IPC1-7): C08G65/34

- european: C07C41/09; C08G65/34

Application number: JP20010544831T 20001215

Priority number(s): US19990172264P 19991217; WO2000US34202
20001215

Also published as:



WO0144348 (A1)
MXPA02005943 (A)
CA2389578 (A1)
CN1192048C (C)

Report a data error here

Abstract not available for JP2003517071T

Abstract of correspondent: **WO0144348**

A process for the manufacture of polytrimethylene ether glycol comprising polycondensing a 1,3-propanediol reactant selected from the group consisting of 1,3-propanediol and/or oligomers or prepolymers of 1,3-propanediol having a degree of polymerization of 2-9 and mixtures thereof using a polycondensation catalyst to form a polytrimethylene ether glycol at less than one atmosphere pressure. In addition, polytrimethylene ether glycol has a number average molecular weight greater than 1,500, an APHA color of less than 120, an unsaturation of less than 20 meq/kg, and a content of cyclic ether oligomers of less than 2 %.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2003-517071
(P2003-517071A)

(43) 公表日 平成15年5月20日 (2003.5.20)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 G 65/34

識別記号

F I
C 0 8 G 65/34

データベース (参考)
4 J 0 0 5

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2001-544831(P2001-544831)
(86) (22) 出願日 平成12年12月15日 (2000.12.15)
(85) 翻訳文提出日 平成14年6月13日 (2002.6.13)
(86) 国際出願番号 PCT/US00/34202
(87) 国際公開番号 WO01/044348
(87) 国際公開日 平成13年6月21日 (2001.6.21)
(31) 優先権主張番号 60/172,264
(32) 優先日 平成11年12月17日 (1999.12.17)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
ントン、マーケット・ストリート 1007
(72) 発明者 ハリ ビー、サンカラ
アメリカ合衆国 19808 デラウェア州
ウィルミントン ライメリック サークル
5509 アpartment 43
(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリトリメチレンエーテルグリコールおよびそのコポリマーの生成

(57) 【要約】

ポリトリメチレンエーテルグリコールを製造するための方法であって、重縮合触媒を使用して1, 3-プロパンジオールおよび/または2~9の重合度を有する1, 3-プロパンジオールのオリゴマーまたはプレポリマー、およびこれらの混合物からなる群から選択される1, 3-プロパンジオール反応物を重縮合させて、1気圧未満でポリトリメチレンエーテルグリコールを形成することを含む方法。さらに、ポリトリメチレンエーテルグリコールは1, 500を超える数平均分子量、120未満のAPHA色、20meq/kg未満の不飽和度、および2%未満の環状エーテルオリゴマーの含有率を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリトリメチレンエーテルグリコールを製造するための方法であって、重縮合触媒を使用して1, 3-プロパンジオールおよび/または2～9の重合度を有する1, 3-プロパンジオールのオリゴマーまたはプレポリマーおよびこれらの混合物からなる群から選択される1, 3-プロパンジオール反応物を重縮合させて、1気圧未満でポリトリメチレンエーテルグリコールを形成することを含む方法。

【請求項2】 1, 3-プロパンジオール反応物が、1, 3-プロパンジオールまたは少なくとも90重量%の1, 3-プロパンジオールを含む混合物からなる群から選択される請求項2に記載の方法。

【請求項3】 重縮合温度が150～210℃である請求項3に記載の方法。

【請求項4】 重縮合圧力が500mmHg（66kPa）未満である請求項1から3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 重縮合圧力が250mmHg（33kPa）未満である請求項4に記載の方法。

【請求項6】 重縮合圧力が100mmHg（13kPa）未満である請求項5に記載の方法。

【請求項7】 a）（1）1, 3-プロパンジオールおよび（2）重縮合触媒を提供すること、

b）1, 3-プロパンジオールを縮合させて、2～9の重合度を有する1, 3-プロパンジオールのオリゴマーもしくはプレポリマーまたはこれらの1つまたは複数を含む混合物を形成すること、および

c）2～9の重合度を有する1, 3-プロパンジオールのオリゴマーもしくはプレポリマーまたはこれらの1つまたは複数を含む混合物を重縮合させて、1気圧未満でポリトリメチレンエーテルグリコールを形成することを含む請求項1から6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 ステップb）がほぼ大気圧で行われ、ステップc）中の圧力が300mmHg（40kPa）未満であり、ステップb）中の温度が170～

210℃であり、ステップc)中の温度が180～210℃である請求項7に記載の方法。

【請求項9】 ステップb)中において、1,3-プロパンジオールが二量体および三量体に縮合される請求項7または8に記載の方法。

【請求項10】 請求項1から9のいずれかに記載の方法によって生成されるポリトリメチレンエーテルグリコール。

【請求項11】 ポリトリメチレンエーテルグリコールの数平均分子量が1,000を超える請求項1から10のいずれかに記載の方法またはポリトリメチレンエーテルグリコール。

【請求項12】 数平均分子量が1,500を超える請求項16に記載の方法またはポリトリメチレンエーテルグリコール。

【請求項13】 結果として生じるポリトリメチレンエーテルグリコールが120未満のAPHA色を有する請求項1から12のいずれかに記載の方法またはポリトリメチレンエーテルグリコール。

【請求項14】 1,500を超える数平均分子量、120未満のAPHA色、20meq/kg未満の不飽和度、および2%未満の環状エーテルオリゴマーの含有率を有するポリトリメチレンエーテルグリコール。

【請求項15】 ポリトリメチレンエーテルグリコールが100未満のAPHA色、20meq/kg未満の不飽和度、および1%未満の環状エーテルオリゴマーの含有率、1.5から2.1の範囲内の分散度を有する請求項1から14のいずれかに記載の方法またはポリトリメチレンエーテルグリコール。

【請求項16】 ポリトリメチレンエーテルグリコールが1,650を超える数平均分子量を有する請求項1から15のいずれかに記載の方法またはポリトリメチレンエーテルグリコール。

【請求項17】 ポリトリメチレンエーテルグリコールが4,950以下の数平均分子量を有する請求項1から16のいずれかに記載の方法またはポリトリメチレンエーテルグリコール。

【請求項18】 APHA色が50未満である請求項1から17のいずれかに記載の方法またはポリトリメチレンエーテルグリコール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、1，3-プロパンジオール反応物からポリトリメチレンエーテルグリコールを調製するための方法に関する。

【0002】

(発明の技術的背景)

知られているポリアルキレンエーテルグリコールには、ポリエチレングリコール、ポリ-1，2-および1，3-プロピレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール、およびこれらのコポリマーが含まれる。潤滑剤として、またはゴムの成型、および繊維、セラミックスおよび金属の処理において使用される潤滑剤を調製するための出発物質として、これらは広く使用されている。化粧品および薬剤を調製するための出発物質として、水をベースとする塗料、紙のコーティング、接着剤、セロハン、印刷用インク、研磨剤および界面活性剤用の出発物質または添加剤として、およびアルキド樹脂などの樹脂を調製するための出発物質としてもこれらは使用されている。ポリウレタン、熱可塑性ポリエステル、および不飽和ポリエステル樹脂などのコポリマーおよびセグメント化されたコポリマーの調製において、柔軟かつ柔軟性のあるセグメントとしてもこれらは使用されている。商業的に重要なポリエーテルグリコールの例にはポリエチレングリコール、ポリ(1，2-プロピレングリコール)、エチレンオキシド/プロピレンオキシドコポリマー、およびポリテトラメチレンエーテルグリコールが含まれる。

【0003】

ポリエーテルグリコールの中で、最も広く使用されているポリエーテルグリコールは、その低コストのためにポリ(1，2-プロピレングリコール) (PPG) である。このポリマーは非結晶性であり、室温では液体であり、したがって取り扱いが容易である。しかしながらPPGは、第二級のヒドロキシル末端基を有し、高いパーセンテージの末端不飽和物を含む。

【0004】

1, 3-プロパンジオールまたはオキセタンのいずれかから、ポリオキシトリメチレングリコールまたはポリトリメチレンエーテルグリコールまたはポリ(1, 3-プロピレングリコール)を誘導することができる。これらのポリトリメチレンエーテルグリコールは、第一級の水酸基を有し、低い融点を有し、非常に柔軟性である。

【0005】

米国特許第2, 520, 733号は、トリメチレングリコールのポリマーおよびコポリマー、ならびにヨウ素、無機酸（たとえば硫酸）および有機酸などの脱水触媒の存在下でトリメチレングリコールからのこれらのポリマーを調製するための方法を開示している。この特許で開示されるトリメチレングリコール誘導型のポリマーは、色が暗褐色または黒である。この特許で開示される処理法によって、この色を淡黄色に改善することができる。分子量が約100から約10,000のポリマーが言及されている。しかしながら、200～1,500の分子量が好ましく、実施例中に示される最も大きな分子量は1096である。

【0006】

米国特許第3, 326, 985号は、1, 200～1, 400の平均分子量を有するポリトリメチレングリコールを形成するための方法を開示している。最初にヨウ化水素酸を使用して、約900の平均分子量を有するポリトリメチレングリコールが形成される。これに後処理が続き、この処理は1～6時間窒素の流れ中で220～240℃の範囲の温度、および1～8 mmHg (0.132～1.056 kPa)の圧力でポリグリコールを真空除去することを含む。この生成物は、ポリウレタンエラストマーを調製する際に有用であると述べられている。1, 500の分子量を有するポリトリメチレングリコールを生成することを対象とする比較例も示されている。

【0007】

米国特許第5, 403, 912号は、130～220℃の温度における酸性樹脂触媒の存在下での、2～20個の炭素原子を有するアルカンジオールを含めたポリヒドロキシ化合物の重合のための方法を開示している。150から10,000の分子量が言及されている。2050の数平均分子量を有する1, 10-デ

カンジオールと1, 3-プロパンジオールのコポリマーが例示された。

【0008】

開環重合による、オキセタンおよびまたはオキセタンとオキシランの混合物からの、エステル末端型ポリエーテルおよびヒドロキシ末端型ポリエーテルの調製は、米国特許第4, 970, 295号中に開示されている。結果として生じるポリエーテルは、250~10, 000、好ましくは500~4, 000の範囲の分子量を有すると述べられている。オキセタンからのポリオキシトリメチレングリコールの合成は、S. V. Conjeevaram他、Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Vol. 23, pp 429~44 (1985) 中にも記載されている。

【0009】

たとえば市販されていないオキセタンからではなく、容易に入手できる物質から前記ポリエーテルグリコールを調製することが望ましい。1, 3-プロパンジオールの重縮合からこれまでに得られているポリトリメチレンエーテルグリコールは分子量が小さく、非常に変色しているか、および／または長い反応時間を必要とする。したがって、ほとんど着色していないか、またはまったく着色しておらず、所望の分子量を有するポリトリメチレンエーテルグリコールを生成する、効率の良い方法が求められている。

【0010】

(発明の概要)

本発明は、ポリトリメチレンエーテルグリコールを製造するための方法を対象とするものであり、重縮合触媒を使用して1, 3-プロパンジオールおよび／または2~9の重合度を有する1, 3-プロパンジオールのオリゴマーまたはプレポリマー、およびこれらの混合物からなる群から選択される1, 3-プロパンジオール反応物を重縮合させて、1気圧未満でポリトリメチレンエーテルグリコールを形成することを含む。

【0011】

好ましくは、本発明はポリトリメチレンエーテルグリコールを製造するための方法を対象とし、この方法は以下のステップを含む：(a) (1) 1, 3-プロ

バンジオールおよび／または2～9の重合度を有する1, 3-プロパンジオールのオリゴマーまたはプレポリマー、およびこれらの混合物からなる群から選択される1, 3-プロパンジオール反応物、および(2)重縮合触媒を提供するステップ; (b) 1, 3-プロパンジオール反応物を重縮合させて、1気圧未満でポリトリメチレンエーテルグリコールを形成するステップ。

【0012】

好ましい実施形態では、1, 3-プロパンジオールおよび／または1, 3-プロパンジオールの二量体および三量体、およびこれらの混合物からなる群から1, 3-プロパンジオール反応物が選択される。他の好ましい実施形態では、1, 3-プロパンジオールまたは少なくとも90重量%の1, 3-プロパンジオールを含む混合物からなる群から1, 3-プロパンジオール反応物が選択される。さらに他の好ましい実施形態では、1, 3-プロパンジオール反応物は1, 3-プロパンジオールである。

【0013】

少なくとも150℃の温度、より好ましくは少なくとも160℃、さらに好ましくは少なくとも170℃、最も好ましくは少なくとも180℃で重縮合を行うことが好ましい。250℃までの温度、より好ましくは220℃までの温度、さらに好ましくは210℃までの温度で重縮合を行うことが好ましい。

【0014】

好ましい実施形態では、バッチモードでこの方法が行われる。逐次的なバッチモードで、本発明を実施することができる。

【0015】

他の好ましい実施形態では、連続モードでこの方法が行われる。

【0016】

重縮合の圧力は、好ましくは500mmHg (66kPa) 未満であり、より好ましくは250mmHg (33kPa) 未満であり、さらに好ましくは100mmHg (13kPa) 未満であり、最も好ましくは50mmHg (6.6kPa) 未満である。5mmHg (660Pa) 未満、さらに1mmHg (130Pa) 未満で、重縮合を行うことができる。

【0017】

好ましい一実施形態では、重縮合触媒は均質である。他の好ましい実施形態では、重縮合触媒は不均質である。ルイス酸、ブレンステッド酸、超酸、およびこれらの混合物からなる群から触媒が選択されることが好ましい。触媒は無機酸、有機スルホン酸、ヘテロポリ酸、およびこれらの金属塩からなる群から選択されることがより好ましい。触媒は硫酸、フルオロスルホン酸、亜リン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、リントングステン酸、リンモリブデン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンスルホン酸、ビスマス 트리플레이트 (triflate)、イットリウムトリ플레이트、イッテルビウムトリ플레이트、ネオジミウムトリ플레이트、ランタニウムトリ플레이트、スカンジウムトリ플레이트およびジルコニウムトリ플레이트からなる群から選択されることが最も好ましい。ゼオライト、フッ素化アルミナ、酸処理したシリカ、酸処理したシリカアルミナ、ヘテロポリ酸、および、ジルコニア、チタニア、アルミナおよび／またはシリカ上に固定されているヘテロポリ酸からなる群から触媒を選択することもできる。最も好ましい触媒は硫酸である。

【0018】

一実施形態では、ポリマー鎖中に存在する酸性エステルを加水分解し、少なくとも1つの未反応グリコール、ならびに線状および環状エーテルオリゴマーを除去することによって、結果として生じるポリトリメチレンエーテルグリコールが精製される。

【0019】

最終用途に応じて、ポリトリメチレンエーテルグリコールの数平均分子量 (M_n) は1, 000、1, 500、1, 650または2, 000より大きく、5, 000、4, 950、4, 000、または3, 500未満であることが好ましい。

【0020】

ポリトリメチレンエーテルグリコールの分散度は、1.5から2.1の範囲内である。

【0021】

ポリトリメチレンエーテルグリコールは、好ましくは、120未満、より好ましくは100未満、最も好ましくは50未満のAPHA色を有する。

【0022】

ポリトリメチレンエーテルグリコールは20meq/kg未満、より好ましくは15meq/kg未満の不飽和度を有する。

【0023】

環状エーテルオリゴマーの含有率が2%未満であることが好ましく、より好ましくは1%未満である。

【0024】

存在するすべてのジオールに基づいて50モル%までの、1, 3-プロパンジオールのオリゴマー以外のコモノマージオールを、反応混合物は含むことができる。好ましいコモノマージオールは2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオールおよびこれらの混合物である。コモノマーとしてより好ましいのは、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオールである。コモノマーが存在するときは、コモノマーは、存在するすべてのジオールに基づいて1~20モル%であることが好ましい。

【0025】

反応混合物の0.1から20重量%の範囲の濃度で、触媒（たとえば固形触媒）を使用することが好ましい。可溶性触媒は、5重量%を超えない量で使用する事が好ましい。

【0026】

反応混合物の0.1から5重量%、より好ましくは0.25~2.5重量%の濃度で、硫酸を使用することが好ましい。

【0027】

1, 3-プロパンジオールと共にこの方法を行い、1, 3-プロパンジオール

は99%を超える純度を有することが好ましい。他の好ましい実施形態では、1, 3-プロパンジオールおよび10%までの低分子量オリゴマーと共にこの方法を行う。

【0028】

特に好ましい実施形態では、ポリトリメチレンエーテルグリコールは1,500~4,950の数平均分子量および120未満のAPHA色を有し、減圧ステージにおける圧力は250mmHg (33kPa) 未満であり、重縮合温度は170~190℃である。

【0029】

本発明はポリトリメチレンエーテルグリコールを製造するための方法も対象とし、以下のステップを含む：

- a) (1) 1, 3-プロパンジオールおよび(2) 重縮合触媒を提供するステップ；
- b) 1, 3-プロパンジオールを縮合させて、2~9の重合度を有する1, 3-プロパンジオールのオリゴマーまたはプレポリマー、またはこれらの1つまたは複数を含む混合物を形成するステップ；および
- c) 2~9の重合度を有する1, 3-プロパンジオールのオリゴマーまたはプレポリマー、またはこれらの1つまたは複数を含む混合物を重縮合させて、1気圧未満でポリトリメチレンエーテルグリコールを形成するステップ。

【0030】

ほぼ大気圧でステップb)を行い、ステップc)中の圧力が300mmHg (40kPa) 未満であり、ステップb)中の温度が150~210℃であり、ステップc)中の温度が170~250℃であることが好ましい。ステップb)の温度が170~210℃であり、ステップc)の温度が180~210℃であることがより好ましい。ステップb)中では、1, 3-プロパンジオールが二量体および三量体に縮合されることが好ましい。ステップc)についての圧力が250mmHg (33kPa) 未満であり、ポリトリメチレンエーテルが1,650~4,950の数平均分子量を有することが好ましい。

【0031】

本発明は、これらのいずれかの方法によって生成されるポリトリメチレンエーテルグリコールも対象とする。ポリトリメチレンエーテルグリコールは、1, 650を超える数平均分子量を有することが好ましい。

【0032】

さらに本発明は、1, 500を超える数平均分子量、120未満のAPHA色、20meq/kg未満の不飽和度、2%未満の環状エーテルオリゴマーの含有率を有する、ポリトリメチレンエーテルグリコールを対象とする。本発明のポリトリメチレンエーテルグリコールは、好ましくは1.5以上、好ましくは2.1以下の分散度、-5から+5、好ましくは-2から+1の範囲のアルカリ度を有し、好ましくは1, 650から4, 000の数平均分子量を有し、100未満のAPHA色、15meq/kg未満の不飽和度、1%未満の環状エーテル含有率を有することが好ましい。

【0033】

(発明の詳細な説明)

本発明は、1, 3-プロパンジオール反応物の酸触媒型重縮合（この反応は時には脱水反応とも呼ばれる）による、トリメチレンエーテルグリコールポリマーおよびコポリマーの合成に関する。

【0034】

本明細書では、「1, 3-プロパンジオール反応物」は1, 3-プロパンジオールおよび/または2~9の重合度を有する1, 3-プロパンジオールのオリゴマーまたはプレポリマー、およびこれらの混合物を意味し、1, 3-プロパンジオールの二量体および三量体を言及するために「オリゴマー」を使用し、4~9の重合度を有する1, 3-プロパンジオールをベースとする化合物を言及するために「プレポリマー」を使用する。本明細書では、「ポリトリメチレンエーテルグリコール」またはコポリマーと言及する場合、この言及は、1000以上のM_nを有するポリマーまたはコポリマーに対してなされる。

【0035】

ポリトリメチレンエーテルグリコールは「ポリオキシトリメチレングリコール」または「3Gポリオール」と呼ばれることもあり、1, 3-プロパンジオール

は「トリメチレングリコール」または「3G」と呼ばれることもある。

【0036】

1つまたは複数のステージで重縮合を行うことができ、少なくとも1つのステージは減圧、すなわち1気圧（760mmHg、101kPa）未満の圧力で行われる。

【0037】

バッチ、一続きのバッチ（すなわち一連のバッチ反応器）、または連続的な方法用に習慣的に使用されている任意の装置の連続モードにおいて、重縮合を行うことができる。不活性ガスバージ（窒素を使用することが好ましい）によって、反応集塊物から凝縮水を除去するのが好ましい。

【0038】

所望の生成物の良い収率を得るために、方法の温度を調節する。好ましくは、温度は少なくとも150℃、より好ましくは少なくとも160℃、さらに好ましくは少なくとも170℃、最も好ましくは少なくとも180℃である。温度は250℃を超えない、より好ましくは220℃を超えない、最も好ましくは210℃を超えないことが好ましい。

【0039】

好ましい一実施形態では、2ステージのバッチモードで本発明の方法を行い、第1のステージはおよそ1気圧で行われる縮合であり、第2のステージは減圧で行われる重縮合である。真空を適用することによる1, 3-プロパンジオールの損失を避けるために、第1ステージの縮合反応は約1気圧で行う。反応の第1のステージを行って、1, 3-プロパンジオールの一部またはすべてを、オリゴマーまたはプレポリマー、好ましくはオリゴマー（二量体および三量体）に変換する。オリゴマーはその沸点が高いために真空によって除去されることはない。第2のステージは、1, 3-プロパンジオール反応物、好ましくはオリゴマーの重縮合である。

【0040】

2ステージのバッチモードでは150℃から210℃、より好ましくは170℃から210℃で、プロセスの第1ステージを行うことが好ましい。第2のステ

ージは170℃から250℃、より好ましくは180℃から210℃で行うことが好ましい。

【0041】

他の好ましい実施形態では、連続モードで方法を行うことが好ましい。ここでは、好ましくは、温度範囲は一般的条件に関して前に特定した通りである。150～250℃が好ましく、170～220℃がより好ましく、180から210℃が最も好ましい。

【0042】

減圧、すなわち1 atm (760 mmHg) 未満の下で、重縮合反応を行う。圧力は温度に連動しており、したがって変化する可能性がある。より低温では典型的にはより低い圧力が必要とされ、より高温では典型的にはより高い圧力での操作が可能である。220℃未満の温度で重縮合を行うとき、好ましい圧力は500 mmHg (66 kPa) 未満であり、150℃の温度では、好ましい圧力は100 mmHg (13 kPa) 以下である。

【0043】

一般に、減圧反応ステージにおいて、重縮合圧力は、好ましくは250 mmHg (33 kPa) 未満、より好ましくは100 mmHg (13 kPa) 未満、さらに好ましくは50 mmHg (6.6 kPa) 未満、最も好ましくは5 mmHg (0.66 kPa) 未満である。1 mmHg (0.13 kPa) 未満の圧力を使用することもできる。

【0044】

2ステージのバッチプロセスまたは多段階を含む他の同様のバッチプロセスについては、重縮合反応圧力は250 mmHg (33 kPa) 未満であることが好ましい。

【0045】

連続的な方法として操作するとき、重縮合圧力は、好ましくは前に指定したものの未満、最も好ましくは250 mmHg (33 kPa) 未満であるか、またはそれよりも低いものである。

【0046】

バッチプロセスであろうと、連続的なプロセスであろうと、反応が進むにつれて圧力が低下する可能性がある。連続的なプロセスにおいてひとたび安定状態に達すると、少なくともそれぞれのステージ内において圧力が一定であることが好ましい。

【0047】

プロセスに対して少なくとも2つのステージが存在するとき、1気圧(101 kPa)より大きい圧力、50 psi (340 kPa)以上の圧力さえも使用することができる。典型的には、反応プロセスの最初または初期のステージでより高い圧力を使用し、後半のステージではより低い圧力(真空)を使用する。反応の終期付近のより低い圧力によって、所望のMnおよび薄いポリマー色への到達が促進される。多段階反応プロセスを使用する場合、第1のステージ後のステージの圧力は0.1 mmHg (13 kPa)程度の低さであってよい。

【0048】

本発明の方法において使用される触媒は、脱水重縮合触媒である。好ましい均質な重縮合触媒は、約4未満のpKa、好ましくは約2未満のpKaを有する酸であり、無機酸、有機スルホン酸、ヘテロポリ酸、ペルフルオロアルキルスルホン酸、およびこれらの混合物が含まれる。約4未満のpKaを有する酸の金属塩も好ましく、これらには金属スルホネート、金属トリフルオロアセテート、金属トリフレート、およびその共役酸との塩の混合物を含めたこれらの混合物が含まれる。触媒の具体例には硫酸、フルオロスルホン酸、亜リン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、リントングステン酸、リンモリブデン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンスルホン酸、ビスマストリフレート、イットリウムトリフレート、イッテルビウムトリフレート、ネオジウムトリフレート、ランタニウムトリフレート、スカンジウムトリフレートおよびジルコニウムトリフレートが含まれる。好ましい触媒は硫酸である。

【0049】

好ましい不均質な触媒はゼオライト、酸処理したシリカ、酸処理したシリカルミナ、酸処理したクレイ、不均質なヘテロポリ酸および硫酸化ジルコニアであ

る。

【0050】

触媒の前駆物質を使用することもできる。たとえば1, 3-ジプロモプロパンは、1, 3-プロパンジオールとの反応後に臭化水素を生成し、次いでこれが脱水触媒として機能する。1, 3-ジヨードプロパンおよび他のジハロアルカンに関しても、同様の結果が得られる。

【0051】

一般に、触媒濃度は典型的には1, 3-プロパンジオール反応物の約0. 1重量%以上であり、より好ましくは約0. 25重量%以上であり、反応混合物の約20重量%以下の濃度、より好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下、最も好ましくは2. 5重量%以下で使用する事が好ましい。触媒濃度は不均質な触媒については20重量%程度の高さ、可溶性触媒については5重量%未満であってよい。

【0052】

本発明の方法によって、分子量、反応時間およびポリマーの色が改善されたポリトリメチレンエーテルグリコールが提供されるはずである。本発明の方法用の出発物質は任意の1, 3-プロパンジオール反応物またはその混合物であってよい。高品質のポリマーを生成するために、出発物質の質が重要である。任意のさまざまな化学的経路によって、または生化学的転換経路によって、本発明の方法において使用される1, 3-プロパンジオールを得ることができる。米国特許第5, 015, 789号、5, 276, 201号、5, 284, 979号、5, 334, 778号、5, 364, 984号、5, 364, 987号、5, 633, 362号、5, 686, 276号、5, 821, 092号、5, 962, 745号および6, 140, 543号およびWO98/57913、00/10953およびWO00/14041に、これらの経路が記載されている。1, 3-プロパンジオールは99%を超える純度を有することが好ましい。たとえばWO00/10953に記載されるように、高温および反応時間で酸触媒と処理し、分離することができる形に不純物を反応させることによって、1, 3-プロパンジオールをベースとする出発物質を使用前に精製することができる。

【0053】

いくつかの場合では、10%以上までの低分子量オリゴマーを、これらが入手可能な場合には、使用することが望ましいであろう。したがって出発物質が、1, 3-プロパンジオールジオールおよびその二量体および三量体から本質的になることが好ましい。最も好ましい出発物質は90重量%以上、より好ましくは99重量%以上の1, 3-プロパンジオールで構成される。

【0054】

本発明の方法用の出発物質は、1, 3-プロパンジオールおよび/またはそのオリゴマーに加えて、50重量%まで（好ましくは20%以下）のコモノマージオールを含むことができる。本方法において使用するのに適したコモノマージオールには、脂肪族ジオール、たとえば1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1, 6-ヘキサジオール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサデカフルオロ-1, 12-ドデカンジオール、環式脂肪族ジオール、たとえば1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノールおよびイソソルビド、ポリヒドロキシ化合物、たとえばグリセロール、トリメチレンプロパン、およびペンタエリトリールが含まれる。コモノマージオールの好ましいグループは、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-（ヒドロキシメチル）-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、イソソルビドおよびこれらの混合物からなる群から選択される。必要であれば、重合混合物または最終ポリマーに、熱安定剤、抗酸化剤および着色物質を加えることができる。

【0055】

大気圧においてではなく減圧下で少なくとも1つのステージが行われる本発明の方法によって、1, 3-プロパンジオールが重合される場合、いくつかの改善

点が結果として生じる。1つの注目すべき利点は、ポリエーテルグリコールの変色がかなり少なくなることである。たとえば、175℃で1重量%硫酸の存在下において、真空下で8時間1, 3-プロパンジオールを加熱することによって、大気圧下で得られるポリマーよりもはるかに低い色の値を有するポリマーが結果として生じる(表1)。さらに、減圧の実施形態下で生成されるポリトリメチレンエーテルグリコールは、公開されている重縮合反応に関して示されるものよりもはるかに大きな数平均分子量を有する。

【0056】

本発明の方法によって調製されるポリエーテルグリコールを、当分野で知られる手段によってさらに精製して、存在する酸を除去することができる。いくつかの適用例においては、さらなる精製なしで生成物を使用することができることが認識されるはずである。しかしながら、以下に記載する精製法によってポリマーの質および官能性が大幅に改善され、この精製法は(1)重合の間に形成される酸エステルを加水分解するための加水分解ステップ、(2)典型的には(a)酸、未反応モノマー、低分子量線状オリゴマーおよび環式エーテル(OCE)のオリゴマーを除去するための水抽出ステップ、(b)存在する残留酸を中和するための固体塩基処理、および(c)ポリマーを乾燥および濾過して残っている水および固体を除去することからなる。精製したポリトリメチレンエーテルグリコールの特性を、表2(実施例4および5)に与える。

【0057】

本発明の方法によって、少なくとも1,000、より好ましくは少なくとも1,500、さらに好ましくは少なくとも1,650、および最も好ましくは少なくとも2,000の数平均分子量(Mn)を有する、高純度、高分子量のポリトリメチレンエーテルグリコールのポリマーが提供される。Mnは、好ましくは5,000未満(たとえば4,950以下)、より好ましくは4,000未満、最も好ましくは3,500未満である。前述の精製法を使用して、分子量をさらに増大させることができる。精製後のポリマーは酸末端基を本質的に有していない。2,350の数平均分子量を有するポリマーについては、ヒドロキシル数は47.5である。

【0058】

有利には、ポリマーは（いかなる後精製の前にも）120未満、好ましくは100未満、より好ましくは50未満のAPHA色を有する。ポリマーは（後精製の後に）20mg/kg未満、好ましくは15mg/kg未満の低い不飽和度を有する。2%未満（いかなる後精製の前にも）、好ましくは（いかなる後精製の後にも）1%未満のOCE含有物も存在する。ポリトリメチレンエーテルグリコールの分散度（後精製の後のもの）は1.5から2.1の範囲内である。ポリトリメチレンエーテルグリコールは（いかなる後精製の後にも）、-5から+5、好ましくは-2から+1の範囲のアルカリ度を有する。

【0059】

本発明は、以下の実施例で例示されるが、これらは制限することを意図するものではなく、これらの実施例において、他に指示がない限りは、全ての部、パーセンテージなどは重量によるものである。

【0060】

（実施例）

イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー（Wilmington, DE）から入手可能な商業的グレードの質の1,3-プロパンジオールを、以下の実施例において使用した。この原料の純度は>99.8%であった。一般に受け入れられているLyondell（Houston, TX）からの2-メチル-1,3-プロパンジオール（98%）、およびAldrichからのネオペンチルグリコール（99%）を使用した。当分野で知られる方法によって、粗製および精製ポリトリメチレンエーテルグリコールを分析した。NMR分光法を使用することによって末端基を分析することにより、または滴定によってポリトリメチレンエーテルグリコールの数平均分子量を決定した。ヒドロキシル数がASTM E222法に従って決定され、これは何が本発明の範囲内にあるかどうかを分析するために使用されるべき手段である。GPCによって、ポリマーの多分散性（ M_w/M_n ）を測定した。測定するサンプルの色の強度に応じて、2つの異なる色スケールを使用した。淡い色の生成物についてはPlatinum-Cobalt（APHA）Standard（ASTM D1209）

、暗い色の生成物についてはGardner Standard (ASTM D 154)を使用した。ポリマーの熔融、結晶化およびガラス転移温度を、示差走査熱量測定から得た。ASTM D-4671によって、ポリエーテルグリコールの不飽和度を決定した。知られている内部標準法によって、ポリマーサンプルのアルカリ度を測定した。GC/AED技法、および2-メチル-1, 3-プロパンジオールを内部標準として使用する炭素に対する炭素の496nmのエミッションラインをモニターする、化合物に依存しない技法を使用して、ポリマーサンプル中のOCEの定量化を行った。ASTM法D445-83およびASTM法D792-91を使用して、ポリマーの絶対（動態）粘度および密度をそれぞれ決定した。

【0061】

実施例1

硫酸触媒を使用するポリトリメチレンエーテルグリコールの調製

窒素インレット、機械的攪拌機および蒸留ヘッドを備える250mLの3つ首丸底フラスコに、152g (2.0モル)の1, 3-プロパンジオールを装入した。液体を通して約15分間窒素を泡立たせ、次いで0.76g (0.5重量%)の濃硫酸触媒をジオールに加えた。この混合物を機械的に攪拌し、大気圧で窒素ブランケット下で170~185℃に加熱した。蒸留によって反応の水を取り除き、重合反応中に連続的に回収した。8時間の間この反応を続け、この後窒素雰囲気を保ちながら反応混合物を冷却した。このようにして得られた生成物は、NMRによって決定される830という数平均分子量、および80のAPHA色を有する。

【0062】

実施例2

硫酸触媒を使用するポリトリメチレンエーテルグリコールの調製

窒素インレット、機械的攪拌機および蒸留ヘッドを備える250mLの3つ首丸底フラスコに、152gの1, 3-プロパンジオール、および1.52g (1.0重量%)の濃硫酸触媒を装入した。この混合物を機械的に攪拌し、窒素雰囲気下で165~175℃に加熱した。蒸留によって反応の水を取り除き、回収し

た。8.0時間の間この反応を続けた。粗製サンプルを分析し、ポリエーテルの特性を表1で報告する。

【0063】

実施例3

減圧下で、硫酸触媒を使用するポリトリメチレンエーテルグリコールの調製
250mlの3つ首丸底フラスコ中に、1,3-プロパンジオール(152g)および濃硫酸(1.52g)を置き、窒素雰囲気下で1時間40分かけて175℃で加熱した。この間に合計23.8mlの蒸留物を回収し、これは2.5を超えるDPに相当する。この段階で、フラスコを真空ポンプに接続し、合計8時間の間この反応を続けた。最初に圧力を約250mmHg(33kPa)に保ち、次いで1mmHg(130Pa)に低下させ、反応温度は175℃に保った。ポリエーテルグリコールを分析し、表1に示すようにポリマーの特性を実施例2から得られたポリマーと比較した。

【0064】

【表1】

表1

ポリトリメチレンエーテルグリコールの特性		
特性	実施例2	実施例3
数平均分子量 (NMR)	1,570	1,860
色	5 Gardner	110 APHA

【0065】

表1からわかるように、減圧下で1つのステージを行った方法から調製したポリマーによって、色が十分に低下されること、およびエラストマーコポリマーにおいて使用するのに適した穏当な高分子量が維持されることが示される。

【0066】

実施例4

減圧下での硫酸触媒を使用するポリトリメチレンエーテルグリコールの調製
窒素インレット、機械的攪拌機および蒸留ヘッドを備える5Lの3つ首丸底フ

ラスコ中に、1, 3-プロパンジオール (3.04 kg) および濃硫酸 (30.4 g) を置いた。反応混合物を通して15分かけて窒素ガスを泡立たせた。窒素雰囲気下で攪拌しながら160℃で、重合を行った。525 gの水蒸留物を受容フラスコ中で回収した後、フラスコを真空ポンプに接続し、所定の時間をかけて圧力を1~5 mmHg (0.132~0.66 kPa) にゆっくりと低下させた。NMR末端基分析法を使用して、異なる時間間隔でサンプルを分析することによって、反応生成物の分子量を調べた。所望の分子量 (約2000) を得た後に重合を停止し、以下に記載するようにこの生成物を精製した。同体積の水をポリマーに加え、反応混合物を90℃で16時間、窒素雰囲気下において180 rpmの攪拌スピードに保った。16時間後、ヒータおよび攪拌機の電源を切り、混合物を別々の相にした。上部の水相をデカンテーションし、さらに蒸留水で3回以上ポリエーテル相を洗浄して、酸およびオリゴマーの大部分を抽出した。ポリエーテルグリコール中に残った残留酸を、過剰の水酸化カルシウムを用いて中和した。減圧下で2~3時間ポリマーを100℃で乾燥させ、次いでその乾燥したポリマーを、Celite濾過助剤でプレコーティングしたWhatman濾過紙を通して熱濾過した。ポリエーテルグリコールを分析し、そのポリマーの特異性を表2に記載する。

【0067】

実施例 5

ポリトリメチレンエーテルグリコールの調製

加水分解ステップ以外は実施例4と同様の方法で、100℃で6時間かけて行った。実施例4に記載されるように粗製ポリマーを精製し、そのポリマーの特性を表2に記載する。

【0068】

【表2】

表2

ポリトリメチレンエーテルグリコールの諸性質

実施例	4	5
数平均分子量	2360	2452
ヒドロキシル数	47.5	45.8
多分散性 (Mw/Mn(GPC))	1.88	1.66
色 (APHA)	100	80
アルカリ度、meqOH/30kg	-1.35	0.5
不飽和度、meq/kg	12.5	-
OC E、重量%	0.65	0.91
粘度@40°C、cP	940	890
密度@40°C、g/cc	1.027	1.025
融点、°C	22.8	21.2
結晶化温度、°C	-34	-34
ガラス転移温度 (T _g)、°C	-73	-74

【0069】

実施例6～13

酸触媒を使用するポリトリメチレンエーテルグリコールの調製

実施例1と同様の方法で、さまざまな脱水触媒および反応条件を使用して、ポリトリメチレンエーテルグリコールを調製した。表3は、これらの実施例の結果を示す。示されるデータには触媒、触媒の量、反応温度および時間、圧力条件、および結果として生じる生成物の数平均分子量が含まれる。

【0070】

【表3】

表3

実施例	触媒	量、重量%	反応温度(℃)	反応時間(時間)	大気/減圧	Mn
6	硫酸	1.0	175~190	16.0	減圧 ¹	4480
7	1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホン酸	1.0	180~190	4.45	大気圧	2184
8	p-トルエンスルホン酸	1.25	190~200	5.0	大気圧	365
9	亜リン酸	2.0	210	26.0	大気圧	532
10	1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸	1.0	168~175	4.10	減圧 ²	2967
11	リンタングステン酸	1.0	190~200	2.30	大気圧	462
12	ランタントリフレート	2.0	190~195	8.0	大気圧	123
13	1,3-ジヨードプロパン	3.9	170~190	14.45	大気圧	719

¹ 使用した圧力は、100mmHgから1mmHg（13kPaから130Pa）までであった。

² 使用した圧力は、250mmHgから100mmHg（33kPaから13kPa）までであった。

【0071】

実施例14

減圧下での硫酸触媒を使用する1, 3-プロパンジオールと2, メチル, 1, 3-プロパンジオールのコポリマーの調製

1, 3-プロパンジオール（136.8g；1.8mol）、2-メチル-1, 3-プロパンジオール（18.0g；0.196mol）、および濃硫酸（15.55g）を250mLのフラスコ中に装入した。窒素雰囲気下で1時間40分この反応混合物を175℃で加熱した。この間に合計24.2mLの蒸留物を回収した。このステージでは、フラスコを真空ポンプに接続し、合計8時間10分の間この反応を続けた。最初に圧力を約250mmHg（33kPa）に保ち、次いで1mmHg（130Pa）に低下させ、反応温度は175℃~190℃に

保った。NMRから決定したコポリマーの数平均分子量は2692であった。

【0072】

実施例15

減圧下での硫酸触媒を使用する1, 3-プロパンジオールと2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオールのコポリマーの調製

2-メチル-1, 3-プロパンジオールの代わりに21g (0.2mol) 2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオールを使用したこと以外は、実施例14の手順に従った。NMRから決定したコポリマーの数平均分子量は2690であった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. of Application No.
PCT/US 00/34202A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G65/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 326 985 A (SHELL OIL COMPANY) 20 June 1967 (1967-06-20) column 2, line 9 - line 33; claim 2; example 1; tables 1,2 cited by the applicant	1-18
X	US 5 403 912 A (GUNATILLAKE PATHIRAJA A ET AL) 4 April 1995 (1995-04-04) column 3, line 51 - line 58; examples 1,4,9; table 1 cited by the applicant	1-18
X	EP 0 385 632 A (ARCO CHEM TECH) 5 September 1990 (1990-09-05) claims 1,5,13,15; examples cited by the applicant	10-18
	— / —	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March 2001

Date of mailing of the international search report

10/04/2001

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3010

Authorized officer

Lohner, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. of Application No.
PCT/US 00/34202

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 659 089 A (CAI GANGFENG ET AL) 19 August 1997 (1997-08-19) the whole document -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. of Application No

PCT/US 00/34202

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3326985 A	20-06-1967	BE 674349 A	27-06-1966
		FR 1461937 A	22-02-1967
		GB 1073880 A	28-06-1967
		NL 6516945 A	30-06-1966
US 5403912 A	04-04-1995	AT 164176 T	15-04-1998
		AU 642799 B	28-10-1993
		AU 9039191 A	25-06-1992
		WO 9209647 A	11-06-1992
		DE 69129119 D	23-04-1998
		EP 0559739 A	15-09-1993
		JP 6503113 T	07-04-1994
		NZ 240740 A	23-12-1992
EP 0385632 A	05-09-1990	US 4970295 A	13-11-1990
		AU 616370 B	24-10-1991
		AU 5051990 A	30-08-1990
		BR 9000848 A	05-02-1991
		CA 2010249 A	27-08-1990
		JP 2248426 A	04-10-1990
		MX 166251 B	24-12-1992
US 5659089 A	19-08-1997	NONE	

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 レオ イー. マンザー

アメリカ合衆国 19803 デラウェア州

ウィルミントン バーンレイ ロード

714

Fターム(参考) 4J005 AA21 BA00 BB01 BB02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.